

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012818

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

---

(51)Int.Cl. C09D163/00  
C08G 59/14  
C08G 59/42  
C08G 59/50  
C08G 59/62  
C09D163/02  
C09D183/00

---

(21)Application number : 2000-192891

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.2000

(72)Inventor : FUJII YUJI

AIDA HIDEKI

TONO TETSUJI

---

## (54) COATING COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition capable of forming cured film excellent in abrasion resistance, adhesiveness, heat resistance, etc.

SOLUTION: This coating composition comprises (A) an alkoxy group- containing silane-modified epoxy resin obtained by carrying out dealcoholization reaction of (1) a bisphenol type epoxy resin with (2) an alkoxysilane partial condensation product, (B) a bisphenol type epoxy resin and (C) a curing agent for epoxy resins.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3539486

[Date of registration] 02.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-23352

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.12.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Relevance: The following description is disclosed in the columns [0016], [0026], [0027] and [0034].

5

[0016] The alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A) used for the present invention is generated by dealcoholization between the bisphenol-type epoxy resin (1) and the alkoxysilane partial condensate (2). The rate of the bisphenol-type epoxy resin (1) and the alkoxysilane partial condensate (2) is not limited as far as the alkoxy group remains in the generated alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A). Preferably, the weight ratio of the silica-reduced weight of the alkoxysilane partial condensate (2) to the weight of bisphenol-type epoxy resin (1) ranges from 0.01 to 3. Additionally, with respect to the rate of the bisphenol-type epoxy resin (1) and the alkoxysilane partial condensate (2), the equivalent ratio of the hydroxyl group of the bisphenol-type epoxy resin (1) to the alkoxy group of the alkoxysilane partial condensate (2) preferably ranges from 1/30 to 1/3.

[0026] With respect to the coating composition in the present invention, the filler (E) is an optional component. However, the filler (E) is compounded for improving the abrasion-resistance and rust prevention of the coating composition. The type of the filler (E) is not limited. Generally, the filler (E) may be a coloring pigment,

such as titanium white, yellow oxide and carbon black, an extender pigment, such as silica, talc and precipitated barium, and an anti-corrosive pigment, such as zinc white and aluminum phosphate series.

5 [0027] The coating composition of the present invention is prepared by compounding the above various components consisting of the essential components and the optional components. The essential components consist of the alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A), bisphenol-type epoxy resin (B) and the curing agent (C) for epoxy resin. The optional  
10 components consist of the solvent (D) and/or the filler (E).

[0034]

[Effect of the invention] The coating composition of the present invention has high hardness, high abrasion-resistance, high adhesion and high heat resistance and  
15 it is especially appropriate for an inorganic base member and non-ferrous metal base member. The coating composition of the present invention is, for example, appropriate for various types of usages, such as a one-component type or two components type primer, a sealing agent and an adhesive. Especially, the coating composition is preferably used for a primer for an inorganic base member, a  
20 printing mold for an inorganic base member, one component curing type coating having latency in room temperature and a two component curing type coating for an inorganic base member.

(19) 日本国特許庁 (P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-12818  
(P2002-12818A)  
(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(61) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	ナノ・i <sup>7</sup> (参考)
C09D 163/00	P I	4 J 036
C08G 59/14	C08G 59/14	4 J 038
59/42	59/42	
59/50	59/50	
59/62	59/62	

審査請求 有 請求項の数19 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-182891 (P2000-182891)	(71) 出願人	000188414 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(22) 出願日	平成12年6月27日 (2000.6.27)	(72) 発明者	藤井 裕二 大阪市東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究室内
		(72) 発明者	台田 秀樹 大阪市東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究室内
		(72) 発明者	東原 哲二 大阪市東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究室内
(54) 発明の名称	コーティング組成物		

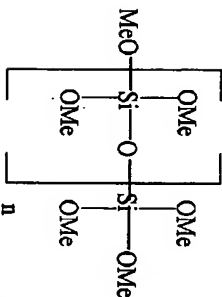
最終頁に続く

(57) 要約  
【課題】 耐腐蝕性、密着性、耐熱性等に優れた硬化膜を形成できるコーティング組成物を提供する。  
【解決手段】 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) およびアルコキシシラン部分縮合物 (2) を脱アルコール反応させて得られるアルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A)、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) およびエポキシ樹脂用硬化剤 (C) からなることを特徴とするコーティング組成物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) およびアルコキシシラン部分縮合物 (2) を脱アルコール反応させて得られるアルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A)、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) およびエポキシ樹脂用硬化剤 (C) からなることを特徴とするコーティング組成物。  
【請求項2】 溶剤 (D) および/またはフラー (E) を含有してなる請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 前記構成成分の配合割合が、アルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) の硬化成分100重量部に対してビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) が50～500重量部、フラーが0～500重量部であり、かつアルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) およびビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) に由来するエポキシ基1当量に対してエポキシ樹脂用硬化剤 (C) 中の活性基を有する官能基が0.5～1.2当量である請求項1または2記載のコーティング組成物。  
【請求項4】 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) がエポキシ当量180～1500g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項1～3のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項5】 アルコキシシラン部分縮合物 (2) が、一般式： $R_1Si(OR_2)_4-D$  (式中、Dは0または1の整数を示す。R<sub>1</sub>は、炭素原子に直接した官能基を持ついてもよい低級アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族環基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。また、R<sub>2</sub>は水素原子または低級アルキル基を示す。) で表される化合物の部分縮合物である請求項1～4のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項6】 アルコキシシラン部分縮合物 (2) が、一般式 (化1)



(式中、Meはメチル基を示し、nの平均値は1～7である) で表されるテトラメトキシシランの部分縮合物である請求項5記載のコーティング組成物。  
【請求項7】 アルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) が、アルコキシシラン部分縮合物 (2) のシリカ残基重量/ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) の重量 (重量比) で0.01～3の範囲である請求項1～6

のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項8】 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) とアルコキシシラン部分縮合物 (2) の使用割合が、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) の水酸基の当量/アルコキシシラン部分縮合物 (2) のアルコキシ基の当量 (当量比) で1/3.0～1/3の範囲である請求項1～7のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項9】 アルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) が実質的に無水条件で反応してなるものである請求項1～8のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項10】 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) がエポキシ当量180～2200g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項1～9記載のコーティング組成物。

【請求項11】 エポキシ樹脂用硬化剤 (C) が、フェノール樹脂系、ポリアミン系およびポリカルボン酸系硬化剤からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～10のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項12】 溶剤 (D) が水以外である請求項1～11のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項13】 被塗基材が無機基材から選ばれる少なくとも1種である請求項1～12記載のコーティング組成物。  
【請求項14】 無機基材がコンクリート、モルタル、ガラスのいずれかである請求項13記載のコーティング組成物。

【請求項15】 無機基材が金属である請求項13記載のコーティング組成物。  
【請求項16】 金属がアルミニウム、亜鉛、銅、鉄、錫、マグネシウム合金のいずれかである請求項15記載のコーティング組成物。  
【請求項17】 無機基材用プライマーである請求項1～16のいずれかに記載のコーティング組成物。  
【請求項18】 焼付け型または常温増粘性の1液硬化型コーティング用組成物である請求項17記載のコーティング組成物。  
【請求項19】 2液硬化型コーティング用組成物である請求項17記載のコーティング組成物。  
【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明はコーティング組成物に関する。本発明のコーティング組成物は、各基材に対するコーティング材として利用できる。特にガラス、モルタル、セメントや、アルミ、亜鉛、銅、鉄、マグネシウム合金などの各種無機基材に対するコーティング剤、プライマー、シーリング剤などとして好適である。  
【0002】  
【従来の技術】 ビスフェノール型エポキシ樹脂とトリリンまたはビスフェノール型エポキシ樹脂は、この樹脂中のエポキ

シ基および水酸基の反応性に起因して耐水性、密着性、耐薬品性等が優れており、各種ウレタンソルゲルとして利用されている。また、エポキシ樹脂は一般に硬化剤と組み合わせるエポキシ樹脂組成物やその硬化物の形態で、ウレタンソルゲル、塗料、シーラーなど幅広い分野で実用されてきた。しかしながら、近年、使用環境の高度化や緑酸化に伴い、高度の性能が要求されるようになっており、特に耐熱性や基材密着性の向上が望まれている。

【0003】エポキシ樹脂硬化物(硬化物)の熱性を向上させる方法としては、たとえば、エポキシ樹脂層より硬化剤からなる組成物に、ガラス繊維、ガラス砂子、マイカ等のフィラーを混合する方法がある。しかし、この方法では、十分な耐熱性は得られず、またエポキシ樹脂硬化物の透明性が失われ易く、更にはフィラーと樹脂との界面の性状が劣る。従って、硬化物の劣化性能等の機械的特性も不十分となる。

【0004】本発明は、耐酸化性、密着性、耐熱性に優れたコーティング組成物、特に無機基材や非鉄金属に對して好適なコーティング組成物に関する。本発明のコーティング組成物は、1液または2液型プライマー塗料、シーリング剤、接着剤等の種々の用途に好適である。

【0005】  
〔發明が解決しようとする課題〕本發明は、耐摩損性、密着性、耐熱性等に優れた硬化膜を形成できるコーティング組成物を提供することを目的とする。

【0006】  
 問題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決すべく、被塗膜材を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂を特定の無機材料で変性してなる樹脂組成物を用いることにより、前記目的に合致したコーティング組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) およびアルキルキソラン部分重合化合物 (2) を既方エポキシ反応させて得られるアルキル基含有ソラン変性エポキシ樹脂 (A)、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) およびエポキシ樹脂用硬化剤 (C) からなることを特徴とするコーティング組成物に関する。

【000081】  
 [発明の要領の形態] 本発明で用いるアルコキシ基含有  
 エノール変性エポキシ樹脂 (A) は、上記の通り、ビスア  
 ルコニル型エポキシ樹脂 (1) とアルコキシエノール部  
 分結合物 (2) から構成される。当該ビスアノール型エ  
 ポキシ樹脂 (1) は、ビスアノール類とエポキシと  
 ドリンまたはβ-メチルエタノールとドリン等のハロエ  
 ボンキ類との反応により得られるものである。ビスア  
 ノール類としては、フェノールまたは2, 6-ジハロ  
 フェノールと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ア

セトン、アセトフェノン、ジクロロヘキサノン、ペンゾフェノン等のアルデヒド類もしくはケトン類との反応物の他、ジクロロジフェニルスルフィドの過酸による酸化、ハイドロキノン同士のエーテル化反応等により得られるものがあげられる。

【0009】また、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)は、アルキルジシラン酸エステル(2)と、脱アルコール反応しうる水酸基を有するものである。当該水酸基は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)を構成するすべての分子に含有されている必要はなく、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)として、水酸基を有してはいればよい。ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の構造により異なるため、用途に応じた適当なエポキシ当量のものを選択して使用できすが、一般的にはエポキシ当量が180以上1500g/eq以下、より好ましくは230以上1000g/eq以下であるものが好適である。これらビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の中でも、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が、最も用いられ低価格であり好ましい。

[0010] また、アルコキシ含有ラン酸性エーテル樹脂 (A) を構成するアルコキシラン部分縮合物 (2) としては、一般的に、アルコール法に用いられているアルコキシランを部分的に加水分解、縮合したオリゴマーを使用できる。たとえば、一般式:  $R_1O-Si(R_2)_3$  (OR2) 4-n (式中、pはまたは1の整数を示す。

R<sub>1</sub>Hは、炭素原子に直接結合可能な基を持っているように、低級アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族残基を示し、それぞれ同一でも異なるについてもよい。）で表され、これは炭素原子または低級アルキル基を示す。）で表される化合物の部分結合化合物等を示すことができる。上記官能基としては、例えば、ビニル基、メチルアクト基、エポキシ基、グリシド基等挙げることができる。また、低級アルキル基とは、炭素数6以下で直鎖または分枝鎖のアルキル基を示す。なお、 $\mu$ が0.4である場合は、3次元架橋が起ころなく、最終的に得られるコーポライツ組成物に所望の高屈折率性を付与し得くなり好ましい。

【0011】このようなアロキシジラン部分重合物  
(2)の具体例としては、テトラメトキシジラン、テトラ  
エトキシジラン、テトラプロポキシジラン、テトライ  
ソプロポキシジラン、テトラアロキシジラン等のテトラ  
アロキシジラン類の部分重合物；メチルトリメトキシ  
ジラン、メチルトリエトキシジラン、メチルトリアロポ  
キシジラン、エチルトリエトキシジラン、n-プロピ  
ルトリエトキシジラン、n-ブタノールエトキシジラン、  
n-ブタノールプロポキシジラン、n-ブタノールイソ  
プロポキシジラン、ペンチルトリエトキシジラン、ペン  
チルトリメトキシジラン、3-グリシドキシプロピルトリメ

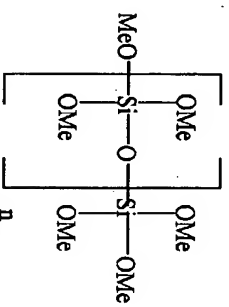
トキシソラン、3-グリシドキシソラン、トリメチルシソラン、3-メルカプトトリメチルシソラン、3-メルカプタトリメチルエチルシソラン、フェニルトリメチルシソラン、フェニルエチルシソラン、3-4-エポキシソラン、ヘキサエチルトリメチルシソラン、3、4-エポキシソラン、ヘキサエチルトリメチルシソラン等のトリアルコキシソラン類の部分結合物があげられる。これらの中でもトリメチルシソラン、メチルトリメチルシソラン等の部分結合物が好ましい。

なお、アルコキシソラン部分結合物(2)としては、前記開示のものに特に制限なく使用できるが、トリアルコキシソランの部分結合物を使用する場合は、通常、アルコキシソラン部分結合物(2)のうち40重量%以下の割合にて、トリアルコキシソラン類の部分結合物と併用するのが好ましい。

【0012】アルコキベンゾウ部分結合物(2)は、上記動物膜の中から、種または2種以上を適宜選択すればよいが、1分子当たりのS10の平均価数は2~100であることが好ましい。S10の平均価数は2未満であるとしても、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)との脱アルコール反応の際、副生アルコールと一緒に外側に流出する有毒なアルコキベンゾウ類の量が増えるため好ましくない。

また100を超えると、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)との反応性が落ち、目的とするアルキルキ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)が得られにくい、市販品などの入手容易性を考慮すれば、1分子当りのSiの平均数は3~2.0程度のものとされる。

【0013】特に、一般式：  
【0014】  
【化2】



【0015】(式中、Meはメチル基を示し、 $n$ の平均繰り返し単位数は1~7である)で表されるテトラメトキシジエチレンの部分結合物が好ましい。また、当該部分結合物の数平均分子量は260~1200程度が好ましい。当該部分結合物は、脱シタール反応において、剛性メタロールとともに系が流出し得る有毒なテトラメトキシジエチレンがほとんど存在せず、反的操作用や安全衛生の点からも好ましい。

**【00000659】** 本発明で用いるアルコキシ含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) と、アルコキシシラン部分縮合物 (2) と

の脱アルコール反応により得られる、ヒスフェノール型エポキシ樹脂(1)とアルコキシシラン部分結合物(2)の使用割合は、得られるアルコキシ基が既存するような割合であれば特に制限されないが、アルコキシシラン部分結合物(2)のシリカ換算重量、ヒスフェノール型エポキシ樹脂(1)の重量(重量比)が0.01~3.0の範囲であるのが好ましい。また、ヒスフェノール型エポキシ樹脂(1)とアルコキシシラン部分結合物(2)の使用割合としては、ヒスフェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量/アルコキシシラン部分結合物(2)のアルコキシ基の当量(当量比)で1/3.0~1/3の範囲であるのが好ましい。

【0011】かかるアルコキシ基含ジラン変性エポキシ樹脂 (A) の製造は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) とアルコキシジラン部分結合化合物 (2) を等モル比、加熱して副生するジランを留置したものを脱溶し、アルコキシ反応させることにより行われる。反応温度は50～130℃程度、好ましくは70～110℃であり、全反応時間は1～5時間程度である。この反応は、アルコキシジラン部分結合化合物 (2) 自体の重結合反応を防止するため、実質的に無水条件下で行うのが好ましい。

【0018】また、上記の脱リチウム反応に際しては、反応促進のために従来公知の塩類の内、エボキ鹽を調製しないものを使用することができる。炭酸塩としては、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、銅、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、亜鉛、カドミウム、マカプシのような金属；これら金属の酸化物、有機酸塩、アルコキシ化合物、アルコキシド等があげられる。これらの中でも、特に有機酸塩、有機酸塩が好ましく、具体的には、ソリチル酸ソリレート、オクチル酸等が有効である。

【0011】また、上記反応は溶剤中でも、無溶剤でも行うこともできる。溶剤としては、ヒスエノール型エポキシ樹脂（1）およびアルコキシシラン部分重合化合物（2）を溶解し、且つこれらにより非活性である有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤として、例えば、メチルエチルケトン、MIBK、シクロヘキサノン、イソボロン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸メチルのエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系、セロリルジアラセテール、メチルセロリルジアラセテール、ジメチルジアルコール系のセロリル系などの非トキシ性溶剤が例示できる。

【0020】 こうして得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)中の水酸基がシラン変性されてなるエポキシ樹脂を主成分とするが、当酸アルコキシ基含有シラン変

性エポキシ樹脂 (A) 中には未反応のビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) や未反応のアルコキシシラン部分化合物 (2) が含有されているもの。

[0021] アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) は、その分子中にアルコキシシラン部分化合物 (2) に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、溶剤の蒸発や加熱処理により、又は水分 (湿気) との反応により、相互に結合した硬化物を形成する。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位 (シリカシラン結合の微細網目構造) を有するものである。従って、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) 中に含まれるアルコキシ基は、用いたアルコキシシラン部分化合物 (2) のアルコキシ基の60モル%以上を保持しているのが好ましい。

[0022] 本発明に用いるビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) としては、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1)、オルソクレイノールボラック型エポキシ樹脂、フェノールボラック型エポキシ樹脂等のボラック型エポキシ樹脂；フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸類およびエピクロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエポキシ型エポキシ樹脂；ジフェニルジエチルエポキシ樹脂；ポリビニルアルコールを反応させて得られるグリシジルエポキシ型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酸酸などの過酸で酸化して得られる鎖状脂肪族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂などがあげられる。上記のビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) のうちで、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、更に好ましくは当量エポキシ当量が180～2200g/eqのものである。

[0023] また、エポキシ樹脂用硬化剤 (C) としては、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されているフェノール樹脂系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、ポリカルボキシ酸硬化剤等と特別に制限なく使用できる。具体的には、フェノール樹脂系硬化剤としては、フェノールボラック樹脂、ビスフェノールAボラック樹脂、ポリロビニルエポキシ樹脂などがあげられ、ポリアミン系硬化剤としてはジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ジブチレンジアミン、ポリアミンジメチル、クアミンジメチル、イソホロンジアミン、m-キレンジアミン、ジフェニルエポキシ樹脂、1,3-ビス(フェニルメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、4,4'-ジフェニルジエチルメタン、4,4'-ジフェニル-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジフェニルジエチルメタン等があげられ、ポリカルボキシ酸硬化剤としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エポキシメチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサクロロエポキシメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチル-3,6-エポキシメチルテトラヒドロ無水フタル酸があげられる。

[0024] 上記エポキシ樹脂用硬化剤 (C) は、エポキシ樹脂と反応して開環硬化させるだけではなく、シラン変性エポキシ樹脂 (A) 中のアルコキシシリル部位やアルコキシ基が互いにシリカシラン結合する反応に対する触媒ともなる。上記のエポキシ樹脂用硬化剤 (C) の中でも、ポリアミン系硬化剤が、アルコキシシリル部位やアルコキシ基の硬化触媒として適度である。当量エポキシ樹脂用硬化剤 (C) の内で、無水物、ポリアミンおよびケチミンからなる群より選択される少なくとも1種を用いた場合には、比較的良好なポットライフを持つコーテイング組成物が得られるため、1液硬化型コーテイング剤として有用である。一方、エポキシ樹脂用硬化剤 (C) として、ポリアミンおよびフェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である場合には、得られるコーテイング組成物は2液硬化型コーテイング剤として使用できる。

[0025] 本発明のコーテイング組成物においては、溶剤 (D) を任意構成成分とするが、当量溶剤 (D) はコーテイング剤の用途に応じて粘度調整用に使用される。通常は、25℃でのB型粘度が400～2000mPa・sであることが好ましく、溶剤 (D) としては、メチルエチルケトン、MIBK、シクロヘキサゴン、イソホロン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系、セロリルアセテート、メチルセロリルアセテート、メチルシロリル等のセロリル系、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類などの溶媒が例示できる。

本発明のコーテイング組成物においては、フレイバー (E) を任意構成成分とするが、当量フレイバー (E) はコーテイング組成物の脂溶性や防錆性を向上させる目的で配合される。フレイバー (E) の種類は特に限定されないが、一般的な塗料に使用されるチタン白、黄色酸化鉄、カーボンブラック等の着色顔料、シリカ、タルク、沈降性バウム等の体質顔料、亜鉛華、リン酸アルミニウム系等の防錆顔料等を使用できる。

本発明のコーテイング組成物では、上記のような各種構成成分、すなわち必須構成成分であるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A)、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) およびエポキシ樹脂用硬化剤 (C)、ならびに任意構成成分である溶剤 (D) および/またはフレイバー (E) を配合して調整される。

[0028] これら構成成分の配合割合は、特に限定されないが、次の割合であるのが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) の使用量は、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) の硬化成分100重量部に対して、50～500重量部である。ここで、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) の硬化成分は次のようにして求められる。すなわち、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) と当量のトリエチル

シランを混合し、当該混合液をアルミカップ (50mmφ) に約1gを秤取り (計量①)、これを100℃で1時間、続いて200℃で1時間乾燥、硬化させて再計量 (計量②) し、下記から算出する。硬化成分= (計量②-トリエチルシランの重量)/計量①×100

[0029] アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) とビスフェノールA型エポキシ樹脂 (B) との配合割合が前記の範囲内である限り、コーテイング組成物の用途に応じて適宜に調整できるが、コーテイング組成物から得られる硬化物中のシリカ換算重量が3～30重量%になるよう両者を配合するのが更に好ましく、ここでシリカ換算重量とは、コーテイング組成物に含まれるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) に用いたアルコキシシラン部分化合物 (2) をシリカに硬化反応せしめて得られるシリカの重量をいう。

[0030] アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) とエポキシ樹脂用硬化剤 (C) の配合割合は、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) およびビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) に由来するエポキシ基1当量に対してエポキシ樹脂用硬化剤 (C) 中の活性水素量に対する官能基が0.5～1.2当量の範囲であるのが好ましい。

[0031] また、フレイバー (E) の使用量は、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) の硬化成分100重量部に対して、0～500重量部である。

[0032] また、前記エポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進するための硬化促進剤を含有することができ、例えば、1,8-ジアザビシクロ [5,4,0] セブセン-7, トリエチレンジアミン、ヘンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(シメチルアミノメチル) フェノールなどの三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニルエニルイミダゾール、2-フェニルエニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリアチルホスファイン、メチルジフェニルホスファイン、トリフェニルホスファイン、ジフェニルホスファイン、フェニルホスファインなどの有機ホスファイン類；テトラフェニルホスファニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリジン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロゲンなどをあげることができる。硬化促進剤はエポキシ樹脂の100重量部に対して、0.1～5重量部の割合で使用するのが好ましい。

[0033] 本発明のコーテイング組成物には、本発明の効果を増大させる必要に応じて、充填剤、離型剤、表面処理剤、異酸剤、粘着調整剤、可塑剤、抗菌剤、防霉剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カプラーン剤等を配合してもよい。上記のようにして

得られる本発明のコーテイング組成物は、高硬度であり、耐摩耗性としてF～6H程度である。また粘度は用途や作業性に応じて適宜決定できるが、通常は25℃でのB型粘度として100～10000mPa・s程度とするのがよい。

#### 【実施例】

【発明の効果】 本発明のコーテイング組成物は、高硬度であり、耐摩耗性、密着性、耐熱性に優れるものである。特に無機基材や非鉄金属基材に対して好適である。本発明のコーテイング組成物は、例えば、1液または2液型プライマー、シーリング剤、接着剤等の種々の用途に好適である。特に無機基材用プライマー、無機基材用の修補型または常温湿性1液硬化型コーテイング、無機基材用2液硬化型コーテイングに費用できる。

[0035] 【実施例】 以下、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、各例中、%は特記しない限り重量基準である。

[0036] 製造例1 (アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素吹き込み管を備えた反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (東都化成 (株)、商品名「エポト」BYD-011)、エポキシ当量475g/eq) 640gおよびメチルイソブチルグリセート1000gを加え、90℃で溶解した。更にテトラメチルシラン部分化合物 (多摩化学 (株)、製品名「メチルシラン」511) 52.1gを加え、90℃で時間、脱メタノール反応させて、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を得た。なお、仕込み時の(アルコキシシラン部分化合物 (2) のシリカ換算重量/エポキシ樹脂 (1) の重量) = 0.42であり、(ビスフェノール型エポキシ樹脂 (1) の水酸基の当量/アルコキシシラン部分化合物 (2) のメチル基の当量) = 1.7/6である。本樹脂溶液の<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 溶液) 測定結果から、エポキシ環のメチンピーク (3.3ppm付近) が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク (3.85ppm付近) が約50%減少していることを確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化成分は40.8%であり、また樹脂溶液のエポキシ当量は1600である。ここで当該樹脂溶液のエポキシ当量とはエポキシ基1モル当りの樹脂溶液のg数を示す。(以下同

じ)。

[0037] 製造例2 (アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造)

製造例1と同様の反応装置に、エポトBYD-011を450gおよびメチルイソブチルグリセート1100gを加え、90℃で溶解した。更にメチルシラン511 (1206.8g) およびジブチルグリセート2g

を加え、90℃で5時間、脱メタノール反応させた。その後、50℃まで冷却し、窒素吹き込み栓と分水器を取り、減圧ラインを繋いで、10kPaで約15分間、系内に残存するメタノールとメチルイソブチルアルコール合計500gを減圧除去し、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の(アルコキシシラン部分縮合物(2)のシリカ換算量/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の重量)=1.37、(ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量/アルコキシシラン部分縮合物(2)のメトキシ基の当量)=1/2.5である。本樹脂溶液の<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>溶液) 測定結果から、エポキシ環のメチンピーク(3.3 ppm付近)が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85 ppm付近)が消失していることが確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残分は50.3%であり、当該樹脂溶液のエポキシ当量は2300g/eqである。

[0038] 製造例3 (アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造)

製造例2と同様の反応装置に、エポトートYD-011(400g)と硬化のビスフェノール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、商品名「YD-1271」、エポキシ当量1.85g/eq)600gを加え、90℃で溶解した。更にメチルシリケート51(1072.7g)およびジブチルジシラケート2gを加え、90℃で6時間、脱メタノール反応させた。その後、50℃まで冷却し、50℃に冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去り、減圧ラインを繋いで、10kPaで約15分間、系内に残存するメタノールを減圧除去し、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の(アルコキシシラン部分縮合物(2)のシリカ換算量/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の重量)=0.55、(ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量/アルコキシシラン部分縮合物(2)のメトキシ基の当量)=1/2.0である。本樹脂溶液の<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>溶液) 測定結果から、エポキシ環のメチンピーク(3.3 ppm付近)が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85 ppm付近)が消失していることが確認できた。得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残分は75.2%であり、当該樹脂溶液のエポキシ当量は500g/eqである。

[0039] 比較製造例1

エポトートYD-011をジメチルホルムアミドに溶解し、不揮発分40%、エポキシ当量1200のエポキシ樹脂溶液とした。

[0040] 比較製造例2

エポトートYD-011とエポトートYD-127を重量比2:3で混合したものをジメチルホルムアミドに溶

解し、不揮発分40%、エポキシ当量360のエポキシ樹脂溶液とした。

[0041] 比較製造例3

エポトートYD-011(640g)、メチルイソブチルアルコールを640g、およびメチルシリケート51(521.3g)を配合し、不揮発分50%、エポキシ当量1300のエポキシ樹脂-アルコキシシラン樹脂溶液とした。

[0042] 比較製造例4

エポトートYD-011(450g)、メチルイソブチルアルコール450g、およびメチルシリケート51(1206.8g)を配合し、不揮発分50%、エポキシ当量2200のエポキシ樹脂-アルコキシシラン樹脂溶液とした。

[0043] アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A) (前記の各樹脂溶液)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(B) (東都化成(株)製ビスフェノール型エポキシ樹脂(商品名「YD-011J」)の50%メチルイソブチルアルコール溶液)、エポキシ樹脂用硬化剤(C) (東都化成(株)製「ミボリ」アミド樹脂(商品名「ゾリドバインドG-725J」)、溶剤(メチルイソブチルアルコール)を第1表に示すような配合量で混合して、各樹脂ワニスを得た。なお、第1表におけるエポキシ樹脂用硬化剤(C)の使用量は、当該硬化剤(C)中の活性水を有する官能基(アミノ基)の当量/アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)およびエポキシ樹脂(B)に由来するエポキシ基の合計当量=0.9/1となる。また、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)である各樹脂溶液の硬化残分/エポキシ樹脂(B)溶液の固形分=1/1の割合である。

[表1]

樹脂ワニス の名称	アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)溶液の使用量、樹脂(B)の 使用量、硬化剤(C)の使用量			
	種類	使用量	使用量	使用量
(a1)	製造例1	5.0	4.0	17.2
(a2)	製造例2	5.0	5.0	17.4
(a3)	製造例3	5.0	7.6	41.9
(b1)	比較例1	5.0	4.0	19.6
(b2)	比較例2	5.0	4.0	42.4
(b3)	比較例3	5.0	5.0	21.3
(b4)	比較例4	5.0	5.0	17.6

表中の数値の単位は、いずれも重量部である。

[0045] (コーティング組成物および試験板の調製) 上記の各樹脂ワニス(不揮発分50%)と下記アレートをペイントシェーカーで混合してコーティング組成物を調製した(得られたコーティング組成物は、本発明のもの(実施例1〜3)を順に組成物A〜Cといい、また比較用のもの(比較例1〜4)を順に組成物A〜dという)。これらのコーティング組成物をガラス板(JIS R3202-85準拠)、モルタル(JIS R5

201-92準拠)、アルミ板(JIS H4000 A 布し、130℃で20分間乾燥して試験板を作成した。1050P)上にそれぞれ厚膜20μmとなるように塗

(コーティング組成物)

各樹脂液(硬化残分45%溶液)

黄色酸化鉄(TAROXIL-XLO:チタン工業(株)製)

K-ボライト(#82:帝國化工(株)製)

タルカ(クラウンタルクSC:土居カオリン工業(株)製)

炭酸カルシウム(スーパ-SSS:丸尾カルシウム(株)製)

希釈溶剤(M1BK)

90部

8部

6部

10部

16部

30部

[0047] 上記で得られた試験板を用い、以下の方法で皮膜性を評価した。評価結果は第2表に示す。

(1) 鉛筆硬度

JIS K-5400に準拠した。

◎:100/100 ○:(99~95)/100

△:(94~70)/100 ×:(69~0)/100

(3) 耐熱性

上記で作成した各試験板を150℃で9時間放置した後、密着性を評価した。密着性の評価方法は前記(2)と同様である。

[0048]

[表2]

使用樹脂	ワニス	樹脂	密着性	耐熱性
実施例1	a1	組成物A	◎◎◎	◎◎◎
実施例2	a2	組成物B	◎◎◎	◎◎◎
実施例3	a3	組成物C	◎◎◎	◎◎◎
比較例1	b1	組成物a	◎◎◎	◎◎◎
比較例2	b2	組成物b	◎◎◎	◎◎◎
比較例3	b3	組成物c	◎◎◎	◎◎◎
比較例4	b4	組成物d	◎◎◎	◎◎◎

[0049] 表中、密着性および耐熱性の項目において、◎はガラス板、△はモルタル板、◎はアルミ板をいう。

[0050] 第2表からも明らかなように、本発明のコーティング組成物を用いてなる硬化皮膜は、高硬度であり、かつ無機基材や非収金属基材に対する密着性や耐熱性に優れることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09D 163/02

183/00

識別記号

F I

C09D 163/02

183/00

フロントページ(参考)

Fターム(参考) 41036 A401 A405 A408 C403 D417

F007 B14 J401

41038 D4062 D4062 D4391 D4411

D4461 D4462 G401 G402

G403 G407 G413 G415 H4006

H4096 H4176 J405 J407

J433 J441 J443 J456 J457

J405 J432 J439 J413 J426

J437 J441 K403 M407 M411

M412 M414 P419 P405 P407

P402 P403 P404